

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USP)**

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

**PCT**

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>2104 053 Ste/spf</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 01/ 03178</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>20/03/2001</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>26/06/2000</b>
Anmelder  <b>JOMA-HYDROMECHANIC GMBH</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

**1. Grundlage des Berichts**

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. ☐ **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

**4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

**5. Hinsichtlich der Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. 1

☒ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ keine der Abb.

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

**THIS PAGE** ~~REDACTED~~

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/03178

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 F04C15/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 F04C F01C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 40 14 636 A (LINDLMAIR) 2. Juli 1992 (1992-07-02)	1-3, 5, 6
Y	Spalte 1, Zeile 3 - Zeile 65; Abbildungen ---	4
Y	DE 42 01 257 A (GLYCO-METALL-WERKE) 22. Juli 1993 (1993-07-22) Spalte 5, Zeile 18 - Spalte 6, Zeile 17; Abbildung 1 ---	4
A	DE 295 14 202 U (BEEZ) 26. Oktober 1995 (1995-10-26) Seite 9, Zeile 1 - Seite 13, Zeile 20; Abbildung 1 -----	1-6



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Juli 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/07/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kapoulas, T

**THIS PAGE BLANK (05PT0)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/03178

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4014636    A	02-07-1992	NONE	
DE 4201257    A	22-07-1993	NONE	
DE 29514202   U	26-10-1995	NONE	

**HIS PAGE BLANK (USPTO)**



# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

## PCT

### RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire <b>H11685JJJ610</b>	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après	
Demande internationale n° <b>PCT/FR 00/ 03385</b>	Date du dépôt international (jour/mois/année) <b>05/12/2000</b>	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) <b>06/12/1999</b>
Déposant  <b>SNECMA MOTEURS</b>		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 02 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

**1. Base du rapport**

a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.

☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :

☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.

☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.

☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadr I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le **titre**,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.

☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'**abrégi**,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant

☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure **des dessins** à publier avec l'abrégi est la Figure n°

☐ suggérée par le déposant.

☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.

☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

☐ Aucune des figures n'est à publier.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 00/03385

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 D01F9/16 D01F9/32

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 D01F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GB 1 136 349 A (GREAT LAKES CARBON CORPORATION) 11 décembre 1968 (1968-12-11) revendications	1,7
A	US 3 692 577 A (EVANS CYRIL G) 19 septembre 1972 (1972-09-19) colonne 1, ligne 19 - ligne 25; revendications	1,7
A	GB 1 301 101 A (THE SECRETARY OF STATE FOR DEFENCE) 29 décembre 1972 (1972-12-29) page 6, ligne 19 - ligne 36; revendications	1-6

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*G\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

9 juillet 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

17/07/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Tarrida Torrell, J

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 00/03385

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 1136349 A	11-12-1968	CH 492455 A	30-06-1970
US 3692577 A	19-09-1972	AUCUN	
GB 1301101 A	29-12-1972	US 3847833 A	12-11-1974

**THIS PAGE BLANK (USPTO**

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
14 juin 2001 (14.06.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 01/42543 A2**

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: **D01F 9/16** (74) Mandataires: **JOLY, Jean-Jacques** etc.; Cabinet Beau de Loménie, 158, rue de l'Université, F-75340 Paris Cedex 07 (FR).
- (21) Numéro de la demande internationale:  
PCT/FR00/03385
- (22) Date de dépôt international:  
5 décembre 2000 (05.12.2000)
- (25) Langue de dépôt: français
- (26) Langue de publication: français
- (30) Données relatives à la priorité:  
99/15330 6 décembre 1999 (06.12.1999) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US):  
**SNECMA MOTEURS** [FR/FR]; 2, boulevard du Général  
Martial Valin, F-75015 Paris (FR).
- (81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): **OLRY, Pierre** [FR/FR]; 27, rue Edmond Costedoat, F-33000 Bordeaux (FR). **KAZAKOV, Mark** [RU/RU]; Bachilovskaya, 23-3, App.51, Moscou, 103287 (RU). **LOISON, Sylvie** [FR/FR]; 33, route de Saint Aubin, F-33165 Saint Médard en Jalles (FR). **MARAKHOVSKAYA, Marina** [RU/RU]; ABRAMTSEVSKAYA, 2-2, App. 72, Moscou (RU).
- Publiée:  
— Sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport.
- En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR OBTAINING A CARBON FIBER FABRIC BY CONTINUOUS CARBONIZATION OF A FABRIC CONSISTING OF CELLULOSIC FIBERS

(54) Titre: PROCÉDE POUR L'OBTENTION DE TISSU EN FIBRES DE CARBONE PAR CARBONISATION EN CONTINU D'UN TISSU EN FIBRES CELLULOSIQUES

(57) Abstract: The carbonization of the fabric consisting of cellulosic fibers comprises an initial phase of heat treatment at temperatures of up to 250 to 350 °C, with the temperature increasing relatively rapidly, at an average speed of 10 °C/min to 60 °C/min, an intermediate phase at temperatures of up to 350 to 500 °C, with the temperature increasing less rapidly, at an average speed of 2 °C/min to 10 °C/min and a final phase at temperatures of up to 500 °C to 750 °C, with the temperature increasing more rapidly again at an average speed of 5 °C/min to 40 °C/min.

(57) Abrégé: La carbonisation du tissu en fibres cellulosiques comprend une phase initiale de traitement thermique jusqu'à 250 à 350 °C, avec une vitesse moyenne de montée en température relativement élevée de 10 °C/min à 60 °C/min, une phase intermédiaire jusqu'à 350 à 500 °C avec une vitesse moyenne de montée en température plus faible de 2 °C/min à 10 °C/min et une phase finale jusqu'à 500 °C à 750 °C avec une vitesse moyenne de montée en température à nouveau plus élevée de 5 °C/min à 40 °C/min.

WO 01/42543 A2



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**PROCEDE POUR L'OBTENTION DE TISSU EN FIBRES DE CARBONE PAR CARBONISATION  
EN CONTINU D'UN TISSU EN FIBRES CELLULOSIQUES**

5 Domaine de l'invention

L'invention concerne la fabrication de tissus en fibres de carbone à partir de tissus en fibres en matériau cellulosique précurseur du carbone.

10 L'invention vise plus particulièrement, mais non exclusivement, la fabrication de tissu en fibres de carbone par carbonisation d'un tissu en fibres de viscose, notamment en fibres de rayonne.

Arrière-plan de l'invention

15 Les fibres de carbone à précurseur cellulosique présentent généralement une structure poreuse formée de carbone turbostratique très désorganisé, cette structure étant en outre très désorientée par rapport à la direction axiale des fibres et à leur réseau de pores.

20 Ces caractéristiques confèrent aux fibres de carbone une faible conductivité thermique, ce qui les rend particulièrement aptes à la formation de revêtements de protection thermique, tels que des revêtements ablatifs pour des chambres de combustion et tuyères de propulseurs.

25 D'autres applications ont été envisagées pour les tissus en fibres de carbone à précurseur cellulosique, notamment la réalisation de résistances chauffantes, la réalisation d'électrodes de batteries ou de supports de catalyseurs, ou la formation de tissus activés utilisés comme matériaux adsorbants.

30 Des procédés d'obtention de tissus en fibres de carbone à précurseur cellulosique sont connus. On pourra se référer notamment aux brevets US 3 053 775, US 3 107 152, US 3 305 315 et US 3 663 173.

35 Un procédé couramment utilisé consiste à réaliser une carbonisation directe d'un tissu en fibres cellulosiques, notamment un tissu de viscose. Le tissu est mis sous forme d'un écheveau d'une longueur d'une à plusieurs centaines de mètres. Il est précarbonisé jusqu'à une température d'environ 400°C. La précarbonisation est réalisée dans un conteneur de préférence sous atmosphère neutre, par exemple

avec balayage par de l'azote. Les effluents provenant de la décomposition de la cellulose sont aspirés et brûlés dans une torchère.

La montée en température est très lente, pour respecter la cinétique de décomposition de la cellulose, afin d'obtenir un rendement correct en carbone, et pour éviter un emballement de la réaction de décomposition, qui est exothermique, un tel emballement pouvant anéantir les propriétés mécaniques des fibres de carbone obtenues. A titre d'exemple, pour un écheveau de 100 mètres, la précarbonisation peut durer jusqu'à 15 jours, ce qui est extrêmement long.

La phase de pré-carbonisation est suivie par un traitement thermique à une température d'environ 1200°C pendant environ 1 à 2 min. Un traitement final à haute température, pouvant par exemple atteindre 2800°C, peut être effectué pour augmenter la conductibilité du carbone et fermer sa porosité.

Un procédé et une installation permettant d'obtenir un tissu en fibres de carbone par carbonisation en continu d'un tissu en fibres cellulosiques, avec une durée de traitement thermique beaucoup moins longue, sont décrits dans les brevets RU 2 005 829, RU 2 045 472 et RU 2 047 674.

Le tissu précurseur, par exemple en fibres de viscose technique, est imprégné par un composé organosilicié ayant pour effet de conserver de bonnes propriétés mécaniques pour le tissu en fibres de carbone obtenu. Le composé organosilicié est choisi parmi les composés du groupe des polydiméthylphénylallylsilanes, polysiloxanes, polyméthylsiloxanes, polysilazanes, polyalumino-organosiloxanes.

Le tissu imprégné est soumis à un traitement thermique en continu sous air à une température comprise entre 100°C et 300°C, plus particulièrement entre 100°C et 150°C, pour provoquer une relaxation des contraintes qui existent dans les fibres cellulosiques et éliminer l'eau adsorbée par les fibres.

La carbonisation est ensuite réalisée sur le tissu défilant en continu dans une enceinte sous atmosphère inerte, en élevant la température progressivement jusqu'à 300°C à 600°C. Un traitement à haute température, au maximum jusqu'à 2800°C sous atmosphère inerte, est ensuite réalisé.

Lors de la carbonisation, les effluents gazeux de pyrolyse de la cellulose sont aspirés et brûlés en torchère, les moyens d'aspiration étant localisés au niveau de l'enceinte où se produit le maximum de dégradation de la cellulose.

5 Ce procédé permet d'obtenir des propriétés mécaniques satisfaisantes pour les fibres de carbone, mais conduit à des déformations du tissu obtenu, telles que désorganisation du tissage et embuvage.

De telles déformations ne sont pas acceptables, notamment lorsque le tissu doit être utilisé pour la réalisation de préformes de pièces  
10 en matériau composite, car elles entraînent une hétérogénéité de répartition des fibres dans la préforme, ce qui affecte la tenue des pièces en matériau composite renforcées par ces tissus.

#### Objet et résumé de l'invention

15 L'invention a pour but d'éviter ces inconvénients en proposant un procédé d'obtention de tissu en fibres de carbone, par carbonisation de tissu en fibres cellulosiques, grâce auquel un tissu en fibres de carbone obtenu ne présente pas de déformation sensible.

Ce but est atteint grâce à un procédé selon lequel on soumet  
20 un tissu défilant en continu dans une chambre de carbonisation à un traitement thermique comprenant :

- une phase initiale pour amener la température du tissu à une valeur comprise entre 250°C et 350°C, la phase initiale comprenant une montée en température à une première vitesse moyenne comprise entre  
25 10°C/min et 60°C/min,

- une phase intermédiaire pour élever la température du tissu jusqu'à une valeur comprise entre 350°C et 500°C, la phase intermédiaire comprenant une montée en température à une deuxième vitesse moyenne inférieure à la première et comprise entre 2°C/min et 10°C/min,  
30 et

- une phase finale pour élever la température du tissu jusqu'à une valeur comprise entre 500°C et 750°C, la phase finale comprenant une montée en température à une troisième vitesse moyenne supérieure à la deuxième et comprise entre 5°C/min et 40°C/min.

35 Le choix de ce profil particulier de température lors de la carbonisation répond au souci de rechercher le meilleur compromis entre

la qualité de la carbonisation, de laquelle dépend notamment la tenue mécanique des fibres, la qualité d'aspect du tissu, c'est-à-dire l'absence d'embuvage notable et le respect de la géométrie chaîne/trame, et le maintien des coûts de production à un niveau acceptable.

5 Lors de sa carbonisation, un fil en fibres cellulosiques subit un retrait important. Celui-ci peut atteindre 30 à 40 % lorsque le fil est libre de toute tension.

Dans le cas d'un tissu subissant un processus de carbonisation en continu, le retrait des fils de trame est pratiquement libre et atteint donc  
10 quasiment la valeur maximale.

Le retrait des fils de trame entre l'entrée et la sortie de la chambre impose une convergence (rapprochement progressif) des fils de chaîne. Une situation favorable à l'obtention d'un tissu en fibres de carbone sans embuvage excessif et sans déformation de géométrie serait  
15 celle où, le long du trajet dans la chambre, le retrait affecte sensiblement de la même façon les fils de trame et les fils de chaîne.

Toutefois, alors que chaque fil de trame est en isothermie, les fils de chaîne qui s'étendent parallèlement à la direction de défilement du tissu dans la chambre ne sont pas en isothermie. La température à  
20 laquelle un même fil de chaîne est exposée varie entre sa portion exposée à la température la plus basse, avant entrée dans la chambre et la portion exposée à la température la plus élevée, à l'autre extrémité de la chambre.

En outre, alors que le retrait des fils de trame est pratiquement  
25 libre, celui des fils de chaîne reste plus ou moins légèrement inférieur à la valeur maximale possible en raison de la tension exercée inévitablement sur les fils de chaîne par les moyens de support et d'entraînement du tissu en défilement continu.

Le profil de température selon le procédé de l'invention vise à  
30 répondre à un premier souci, qui est d'induire sur les fils de trame un retrait permettant de respecter la géométrie du tissu lors de son retrait pour éviter l'embuvage ou la désorganisation du tissu. C'est ainsi que, dans une phase initiale après entrée du tissu dans l'enceinte, l'élévation de température est relativement rapide, pour imposer un retrait précoce  
35 aux fils de trame.

Le profil de température vise aussi à répondre à un deuxième souci, qui est d'obtenir une bonne qualité mécanique de fils de carbone résultant de la carbonisation. C'est ainsi que, dans une phase intermédiaire, où se produit l'essentiel de la décomposition de la cellulose, l'élévation de température est plus lente pour respecter au mieux la cinétique de décomposition. Le choix d'une vitesse moyenne de montée en température comprise entre 2°C et 10°C permet de répondre à ce souci de façon satisfaisante, sans imposer une longueur de trajet excessive au tissu.

La phase finale de carbonisation, qui vise essentiellement à conférer au carbone la structure désirée, peut être conduite avec à nouveau une élévation de température plus rapide, l'essentiel du retrait en chaîne et en trame ayant été observé, afin de réduire la durée totale de la carbonisation, donc les coûts de production.

Selon une particularité du procédé, on fait défiler le tissu dans la chambre de carbonisation à travers des zones successives dans chacune desquelles règne une température contrôlée.

Selon une autre particularité du procédé, le temps de séjour du tissu dans la chambre est compris entre 20 min et 2 h. La carbonisation est donc extrêmement rapide.

Selon encore un autre particularité du procédé, on soumet le tissu, avant carbonisation, à un traitement de relaxation à une température comprise entre 100°C et 250°C, de préférence sous air et pendant une durée par exemple comprise entre 15 min et 3 h.

#### Brève description des dessins

D'autres particularités et avantages de l'invention ressortiront à la lecture de la description, faite ci-après à titre indicatif mais non limitatif, en référence aux dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 est une vue très schématique en coupe longitudinale d'une installation de carbonisation en continu pour l'obtention de tissus en fibres de carbone ;

- la figure 2 est une vue en coupe transversale selon le plan II-II de la figure 1 ;

- la figure 3 illustre une plage de profil thermique d'un tissu à l'intérieur d'une chambre de carbonisation selon un procédé conforme à l'invention ; et

5       - la figure 4 montre un tissu obtenu par mise en oeuvre d'un procédé autre que celui de l'invention.

#### Description détaillée de modes de réalisation de l'invention

Une installation de carbonisation en continu d'un tissu en fibres cellulosiques est montrée très schématiquement sur la figure 1.

10       La carbonisation est effectuée sur un tissu T en fibres cellulosiques, par exemple en fibres de viscose technique, auquel a été ajouté un composé organosilicié qui agit, lors de la décomposition de la cellulose, pour que les fibres de carbone obtenues conservent de bonnes propriétés mécaniques.

15       A cet effet, le tissu de viscose T, à l'état sec et débarrassé de tout ensimage, est imprégné par passage dans un bain contenant ledit composé organosilicié en solution. Comme indiqué plus haut, le composé organosilicié peut être choisi parmi des polysiloxanes. De préférence, on utilise un polysiloxane choisi dans les familles définies dans les demandes  
20 de brevet français déposées simultanément avec la présente demande, et par la même déposante, intitulées "carbonisation de matériaux fibreux cellulosiques en présence d'un composé organosilicié", et dont les contenus sont incorporés ici par référence, ces familles étant :

25       - celle des polyhydrosiloxanes, cycliques, linéaires ou ramifiés, substitués par des groupes méthyles et/ou phényles, dont la masse moléculaire moyenne en nombre est comprise entre 250 et 10 000, avantageusement entre 2 500 et 5 000 ; et

30       - celle des oligomères et résines, réticulés, cycliques ou ramifiés, qui présentent une masse moléculaire en nombre comprise entre 500 et 10 000 et qui sont constitués de motifs de formule  $\text{SiO}_4$  (dits motifs  $\text{Q}_4$ ) et de motifs de formule  $\text{SiO}_x\text{R}_y(\text{OR}')_z$  dans laquelle :

- $x, y$  et  $z$  sont des nombres entiers, tels que  
 $x + y + z = 4$  et  $1 \leq x \leq 3$   
 $0 \leq y \leq 3$   
 $0 \leq z \leq 3$  ;
  - $R$  représente l'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 10 atomes de carbone, des  $R$  différents étant susceptibles d'intervenir dans un même motif, lorsque  $y \geq 2$  ;
  - $R'$  représente, indépendamment de  $R$ , l'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 10 atomes de carbone, des  $R'$  différents étant susceptibles d'intervenir dans un même motif, lorsque  $z \geq 2$  ;
- étant entendu que : . pour les oligomères qui présentent une masse moléculaire moyenne en nombre inférieure à 1 000, on a  $z \neq 0$ , dans ladite formule  $\text{SiO}_x\text{R}_y(\text{OR}')_z$  ; et
- . pour les résines qui présentent une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure à 2 000, on a  $y \neq 0$ , dans ladite formule  $\text{SiO}_x\text{R}_y(\text{OR}')_z$ .
- En particulier, le composé organosilicié peut être une résine siloxane, constituée de motifs de formule  $\text{SiO}_4$  (dits motifs  $Q_4$ ), de motifs de formule  $\text{SiO}_3\text{-OH}$  (dits motifs  $Q_3$ ) et de motifs de formule  $\text{O-Si-R}_3$  (dits motifs  $M$ ), avantageusement constituée de  $n_1$  motifs  $Q_4$ ,  $n_2$  motifs  $Q_3$  et  $n_3$  motifs  $M$ , avec  $2 \leq n_1 \leq 70$ ,  $3 \leq n_2 \leq 50$  et  $3 \leq n_3 \leq 50$  et présentant une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 2 500 et 5 000.
- Le composé organosilicié peut aussi être choisi parmi les oligomères d'un silicate organique partiellement hydrolysé, avantageusement choisi parmi les oligomères d'un silicate d'alkyle partiellement hydrolysé, et de préférence choisi parmi les oligomères du silicate d'éthyle partiellement hydrolysé.
- L'imprégnation est réalisée en faisant défiler le tissu  $T$  dans un bac 10 contenant le composé organosilicié choisi, en solution dans un solvant tel qu'un solvant chloré (tétrachloréthylène par exemple) ou de l'acétone. L'imprégnation du tissu peut être réalisée par passage dans un bain (comme illustré) et/ou par projection de la solution de composé organosilicié sur les faces du tissu. En sortie du bac 10, le tissu imprégné

est exprimé par passage entre des rouleaux 12 afin de laisser subsister une quantité contrôlée de composé.

Le tissu imprégné est ensuite admis dans un séchoir 14 afin d'éliminer le solvant. Le séchage est réalisé par exemple par courant d'air  
5 chaud à contre-courant du tissu défilant sur des embarrages 16.

Le tissu imprégné et séché est prêt à être carbonisé. Il peut être provisoirement stocké, par exemple par bambannage dans un conteneur ou être admis directement en continu au poste de carbonisation 18 proprement dit.

10 On notera que le tissu pourra avoir été aussi imprégné d'au moins un additif minéral, acide ou base de Lewis, par exemple choisi parmi les halogénures, sulfates et phosphates d'ammonium, de sodium, l'urée et leurs mélanges et consiste avantageusement en le chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) ou le phosphate diammonique  $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ .

15 La carbonisation comprend un traitement thermique modéré de séchage et de relaxation du tissu suivi du passage dans un four où la carbonisation est effectivement réalisée.

Le traitement de relaxation est effectué par admission du tissu dans une enceinte 20 à la pression atmosphérique et sous air ambiant. La  
20 température dans l'enceinte 20 est régulée à une valeur comprise entre  $100^\circ\text{C}$  et  $250^\circ\text{C}$ , par exemple environ  $130^\circ\text{C}$ . Le temps de séjour dans l'enceinte 20 est de préférence compris entre 15 min et 3 h. La longueur du trajet du tissu dans l'enceinte, avec passage sur des rouleaux de renvoi 22, est choisie pour obtenir le temps de séjour désiré en fonction  
25 de la vitesse de défilement du tissu. Le traitement thermique de relaxation permet un relâchement des contraintes internes des fibres cellulosiques, et une élimination de l'eau adsorbée par le tissu.

La carbonisation est ensuite réalisée par admission du tissu dans une enceinte 30 renfermant une chambre de carbonisation 40.  
30 L'admission du tissu de fibres cellulosiques dans la chambre 40, à une extrémité de celle-ci, et l'extraction du tissu de fibres de carbone hors de la chambre 40, à l'autre extrémité de celle-ci, sont réalisées à travers des boîtes d'étanchéité 50, 52. A son entrée dans la boîte 50, le tissu est revenu sensiblement à la température ambiante.

35 Dans l'exemple illustré, la chambre de carbonisation est une chambre allongée dans laquelle le tissu suit un trajet rectiligne horizontal.



D'autres configurations de la chambre de carbonisation pourront être envisagées, par exemple une chambre avec plusieurs parties adjacentes consécutives horizontales ou verticales dans lesquelles le tissu est guidé par des rouleaux de renvoi.

5           La chambre 40 est délimitée par des parois horizontales inférieure 42a et supérieure 42b, et des parois latérales verticales 42c, 42d, par exemple en graphite. La chambre 40 est entourée par une enceinte 30. A l'intérieur de l'enceinte 30, des résistances électriques de chauffage 34 sont disposées, à proximité des faces externes des parois  
10 42a, 42b.

L'intérieur de la chambre 40 est maintenu sous atmosphère neutre, par exemple sous azote injecté par des canalisations 36 respectivement à proximité de l'entrée et de la sortie de la chambre. Des produits de décomposition de la cellulose, lors de sa carbonisation, sont  
15 extraits de la chambre à travers une ou plusieurs cheminées 38. La ou les cheminées d'extraction sont placées à un niveau du four où se produit principalement la décomposition de la cellulose. Les produits extraits peuvent être brûlés en torchère (non représentée).

Les boîtes d'étanchéité 50, 52 évitent un accès à l'intérieur de  
20 la chambre 40 par l'air ambiant, ce qui aurait pour effet de perturber la circulation des gaz à l'intérieur de la chambre 40 et d'oxyder le tissu carbonisé. Les boîtes d'étanchéité 50, 52 évitent aussi une fuite polluante de produits de décomposition de la cellulose dans le bâtiment abritant l'enceinte 30. On utilise avantageusement, au moins pour la boîte  
25 d'étanchéité d'entrée 50, une combinaison d'étanchéité statique par boudin gonflable venant au contact du tissu avec un minimum de frottement, et d'étanchéité dynamique par barrière formée par injection de gaz neutre. Un mode de réalisation d'une telle boîte d'étanchéité est décrit dans la demande de brevet français déposée simultanément avec la  
30 présente demande et par la même déposante, intitulée "boîte d'étanchéité pour une enceinte de traitement en continu de produit mince en bande, notamment pour four de carbonisation en continu de substrats fibreux", et dont le contenu est incorporé ici par référence.

En coupe transversale, la chambre de carbonisation 40  
35 présente un profil rectangulaire allongé (figure 2). Entre l'entrée et la sortie de la chambre 40, le tissu traverse une succession de zones adjacentes

séparées les unes des autres par des parois transversales 44a, 44b. Les parois 44a, par exemple en graphite, se raccordent aux parois supérieure et latérales de la chambre 4, tandis que les parois 44b, par exemple également en graphite, se raccordent aux parois inférieure et latérales de la chambre 40. Les extrémités se faisant face des parois 44a et 44b délimitent entre elles une fente 46 pour le passage du tissu.

Le partage de la chambre 40 en plusieurs zones consécutives 40<sub>1</sub>, 40<sub>2</sub>, 40<sub>3</sub>, ... permet de définir différentes zones de température entre l'entrée et la sortie de la chambre 40. Dans chaque zone, la température est régulée à une valeur de consigne prédéterminée. A cet effet, les courants dans les résistances 34 sont régulés par un circuit de commande 46 à partir d'informations fournies par des sondes de température 48 disposées dans les différentes zones 40<sub>1</sub>, 40<sub>2</sub>, 40<sub>3</sub>, ....

Selon l'invention, les températures dans les différentes zones de la chambre de carbonisation sont déterminées, ainsi que la vitesse de défilement du tissu, fonction de la longueur desdites zones, pour que le traitement thermique appliqué au tissu comprenne :

- une phase initiale au cours de laquelle la température du tissu est amenée à une valeur comprise entre 250°C et 350°C, avec une montée en température du tissu à une première vitesse en moyenne comprise entre 10°C/min et 60°C/min,

- une phase intermédiaire au cours de laquelle la température du tissu est amenée jusqu'à une valeur comprise entre 350°C et 500°C, avec une montée en température du tissu à une deuxième vitesse en moyenne inférieure à la première et comprise entre 2°C/min et 10°C/min, et

- une phase finale au cours de laquelle la température du tissu est amenée à une valeur comprise entre 500°C et 750°C, la phase finale comprenant une montée en température à une troisième vitesse en moyenne supérieure à la deuxième et comprise entre 5°C/min et 40°C/min.

La plage correspondante de profil thermique du tissu est illustrée par la figure 3 en traits pleins. Sur cette figure 3, la courbe C en traits mixtes illustre un profil "typique".

La phase initiale vise à imposer un retrait précoce de la trame du tissu afin que celle-ci s'adapte à la géométrie des fils de chaîne. En

effet, alors que les fils de trame s'échauffent progressivement après leur entrée dans la chambre de combustion, la portion de chaque fil de chaîne pénétrant dans la chambre est influencée par la partie située en aval exposée à une température plus élevée. Le fait d'imposer un échauffement rapide dès l'entrée dans la chambre 40 permet à la trame de "suivre" le retrait du tissu et d'éviter l'apparition de défauts géométriques dans le tissu.

C'est pourquoi une vitesse de montée en température relativement rapide est choisie. Elle est en moyenne comprise entre 10°C/min et 60°C/min, de préférence entre 10°C/min et 40°C/min. La vitesse de montée en température pourra être plus élevée au début de la phase initiale qu'à la fin de celle-ci.

La température du tissu en fin de phase initiale est comprise entre 250°C et 350°C, de préférence entre 270°C et 300°C.

La phase intermédiaire est celle où se produit l'essentiel de la décomposition de la cellulose. Afin de conserver aux fibres une bonne tenue mécanique, cette décomposition doit être contrôlée, c'est-à-dire se produire avec une vitesse modérée de montée en température. En moyenne, cette vitesse est comprise entre 2°C/min et 10°C/min, de préférence entre 4°C/min et 6°C/min, étant noté qu'une trop faible vitesse deviendrait pénalisante au plan économique.

La température du tissu en fin de phase intermédiaire est comprise entre 400°C et 450°C. Cette température est celle à laquelle l'essentiel de la décomposition de la cellule est réalisé.

La phase finale est celle où la carbonisation des fibres est achevée jusqu'à obtention de la structure de carbone souhaitée.

La température du tissu en fin de phase finale est comprise entre 500°C et 750°C, par exemple comprise entre 550°C et 650°C pour atteindre un stade de carbonisation suffisamment avancé.

Lors de la phase finale, la montée en température peut être plus rapide que dans la phase intermédiaire, puisque la décomposition de cellulose a été pour l'essentiel réalisée. En outre, les contraintes liées à des retraits différentiels entre chaîne et trame sont moindres puisque l'essentiel du retrait s'est produit tant en chaîne qu'en trame. La vitesse moyenne de montée en température est choisie entre 5°C/min et 40°C/min, par exemple entre 25°C/min et 30°C/min.

Un profil thermique souhaité pour le tissu dans la chambre de carbonisation 40 est susceptible d'être reproduit avec d'autant plus de précision que le nombre de zones dans la chambre 40 est élevé, avec contrôle individuel de la température dans chaque zone. En pratique, le  
5 nombre de zones est au minimum égal à 3, de préférence au minimum égal à 6.

En sortie de la boîte d'étanchéité 52, le tissu passe entre des rouleaux d'appel 54 avant d'être stocké par exemple sous forme d'une bobine 56. Les rouleaux d'appel sont associés à des moyens  
10 d'entraînement (non représentés) pour commander le défilement du tissu à la vitesse souhaitée. On notera qu'en raison du retrait des fils de chaîne lors de la carbonisation, la vitesse d'entrée du tissu dans la chambre 40 est supérieure à la vitesse de sortie.

Le temps de séjour du tissu dans la chambre 40 est compris  
15 entre 20 min et 2 h.

Un traitement thermique à température élevée peut être réalisé sur le tissu carbonisé issu de la chambre 40. Ce traitement thermique est effectué en continu par passage du tissu dans un four 60. Ce traitement thermique vise à réaliser une structuration des fibres de carbone. Il est  
20 effectué à une température supérieure à 1 000°C, pouvant aller jusqu'à 2 800°C, sous une atmosphère neutre, par exemple sous azote. Le temps de séjour du tissu dans le four 60 est de préférence compris entre 1 min et 10 min, par exemple environ 2 min. Le tissu est repris de la bobine 56 et est stocké, en sortie du four 60, sur une bobine 62, en étant appelé par  
25 des rouleaux 64.

Le tissu de carbone directement issu de la chambre 40 peut aussi être oxydé de façon ménagée par exposition à de la vapeur d'eau ou à du dioxyde de carbone, dans des conditions bien connues par  
30 ailleurs pour obtenir du tissu de carbone activé, sans traitement thermique à température élevée.

### Exemple 1

On utilise une installation de carbonisation avec une chambre partagée en 8 zones 40<sub>1</sub> à 40<sub>8</sub> d'égales longueurs.  
35

Différentes bandes d'un même tissu de rayonne technique constitué de fils de 3 600 dtex avec 11 fils/cm en chaîne et en trame ont

- été carbonisées dans cette installation après avoir subi une imprégnation par un composé organosilicié constitué par une résine polyhydrométhylsiloxane commercialisée par la société française Rhodia Silicones sous la référence "RHODORSIL RTV 141 B", et un traitement
- 5 de séchage et relaxation à 170°C pendant 90 min.

- Différentes températures régulées dans les zones du four et différentes vitesses de défilement ont été choisies de sorte que les températures et les vitesses de montée en température du tissu dans les différentes zones de la chambre de carbonisation 40 se situent dans les
- 10 plages indiquées dans le tableau ci-dessous. Les limites de température sont représentées par des courbes en tirets sur la figure 3. Les durées totales de carbonisation étaient comprises entre 30 min et 70 min.

Zone	40 <sub>1</sub>	40 <sub>2</sub>	40 <sub>3</sub>	40 <sub>4</sub>	40 <sub>5</sub>	40 <sub>6</sub>	40 <sub>7</sub>	40 <sub>8</sub>
Temp. (°C)	230 à 300	250 à 330	270 à 340	300 à 360	330 à 410	400 à 510	510 à 600	600 à 700
Vitesse moyenne de montée en temp. (°C/min)	20 à 60	2 à 10	2 à 10	2 à 10	2 à 10	5 à 25	5 à 25	5 à 25

- 15 Dans ce four, la ou les cheminées d'évacuation des produits de décomposition de la cellulose sont situées entre les zones 40<sub>5</sub> et 40<sub>6</sub>.

Dans tous les cas, on observe une absence de plis sur le tissu en sortie de la chambre de carbonisation, grâce au profil thermique conforme à l'invention.

- 20 Après carbonisation, le tissu a subi un traitement en continu à 1200°C sous azote pendant 90 s.

- Des essais de traction ont été effectués sur les différentes bandes de tissu de carbone obtenues. Des valeurs comprises entre 30 et 70 daN/cm en chaîne, et entre 30 et 50 daN/cm en trame ont été
- 25 mesurées pour un poids de tissu au m<sup>2</sup> compris entre 310 et 330 g. Au niveau du filament en carbone, cela correspond à une résistance à rupture comprise entre 1000 et 1300 MPa et un module d'Young compris entre 30 et 50 GPa.

Exemple comparatif

Un tissu en fibres de rayonne tel que celui des exemples ci-dessus a été carbonisé en continu.

- 5 A titre de comparaison, un même tissu a été carbonisé dans des conditions semblables à l'exception du profil de carbonisation, la montée en température du tissu ayant été réalisée à une vitesse constante de 7°C/min de la température ambiante à 650°C.

La figure 4 montre l'aspect gaufré du tissu obtenu, dû à un décalage du retrait entre la chaîne et la trame.

## REVENDEICATIONS

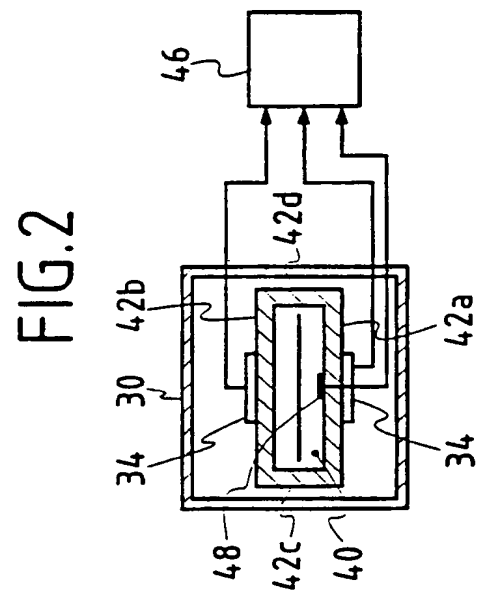
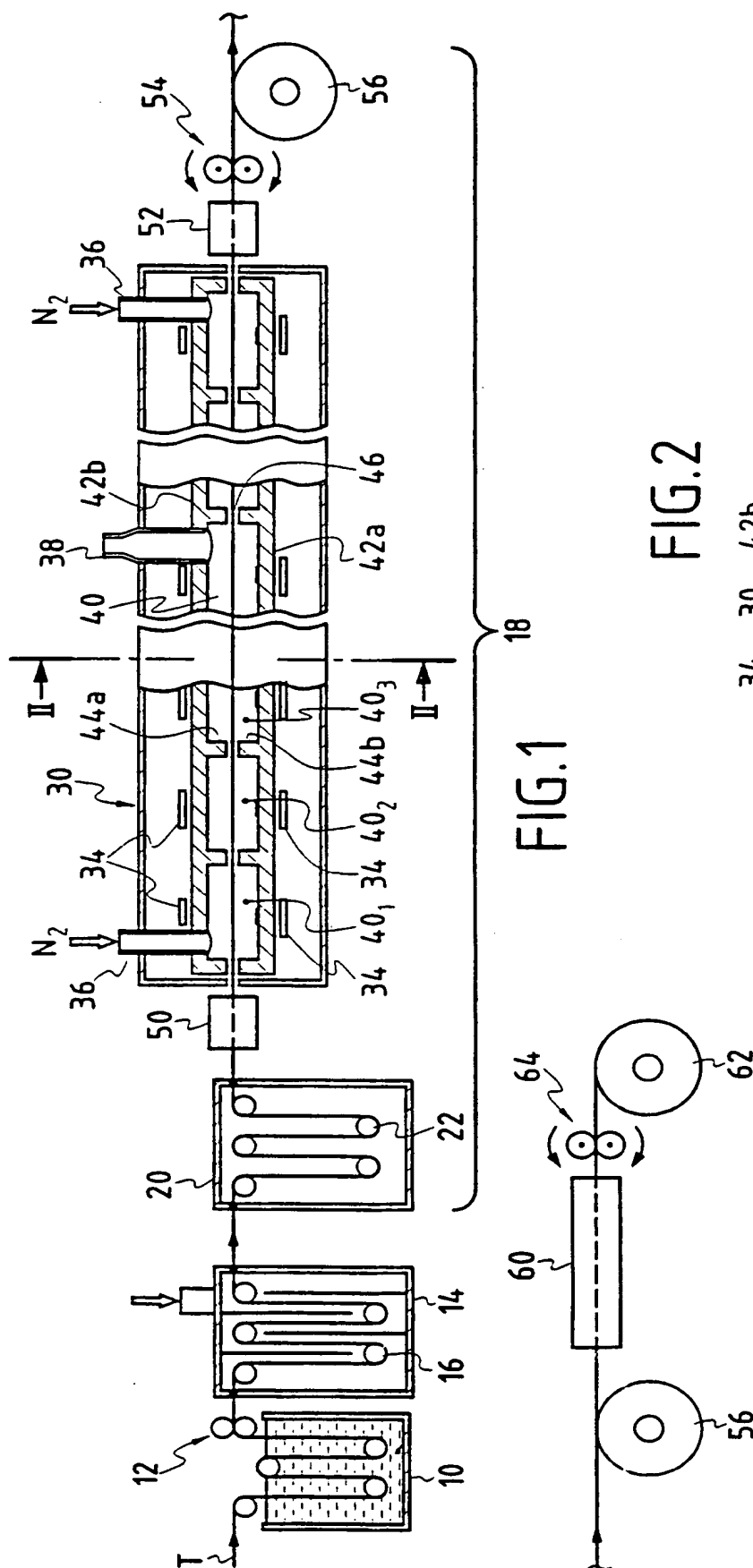
1. Procédé d'obtention d'un tissu en fibres de carbone par carbonisation en continu d'un tissu en fibres cellulosiques, caractérisé en ce que l'on soumet un tissu défilant en continu dans une chambre de carbonisation à un traitement thermique comprenant :
- une phase initiale pour amener la température du tissu à une valeur comprise entre 250°C et 350°C, la phase initiale comprenant une montée en température à une première vitesse moyenne comprise entre 10°C/min et 60°C/min,
  - une phase intermédiaire pour élever la température du tissu jusqu'à une valeur comprise entre 350°C et 500°C, la phase intermédiaire comprenant une montée en température à une deuxième vitesse moyenne inférieure à la première et comprise entre 2°C/min et 10°C/min, et
  - une phase finale pour élever la température du tissu jusqu'à une valeur comprise entre 500°C et 750°C, la phase finale comprenant une montée en température à une troisième vitesse moyenne supérieure à la deuxième et comprise entre 5°C/min et 40°C/min.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait défiler le tissu dans la chambre à travers des zones successives dans chacune desquelles règne une température contrôlée.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le temps de séjour du tissu dans la chambre est compris entre 20 min et 2 h.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'avant carbonisation, on soumet le tissu à un traitement de relaxation à une température comprise entre 100°C et 250°C.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le traitement de relaxation est effectué sous air.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 et 5, caractérisé en ce que le traitement de relaxation est effectué pendant une durée comprise entre 15 min et 3 h.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on soumet le tissu carbonisé à un traitement

thermique à haute température comprise entre 1 000°C et 2 800°C, après passage dans la chambre de carbonisation.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le traitement thermique à haute température est réalisé pendant une durée comprise entre 1 min et 10 min.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on soumet le tissu carbonisé à un traitement d'activation.





**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

2/3

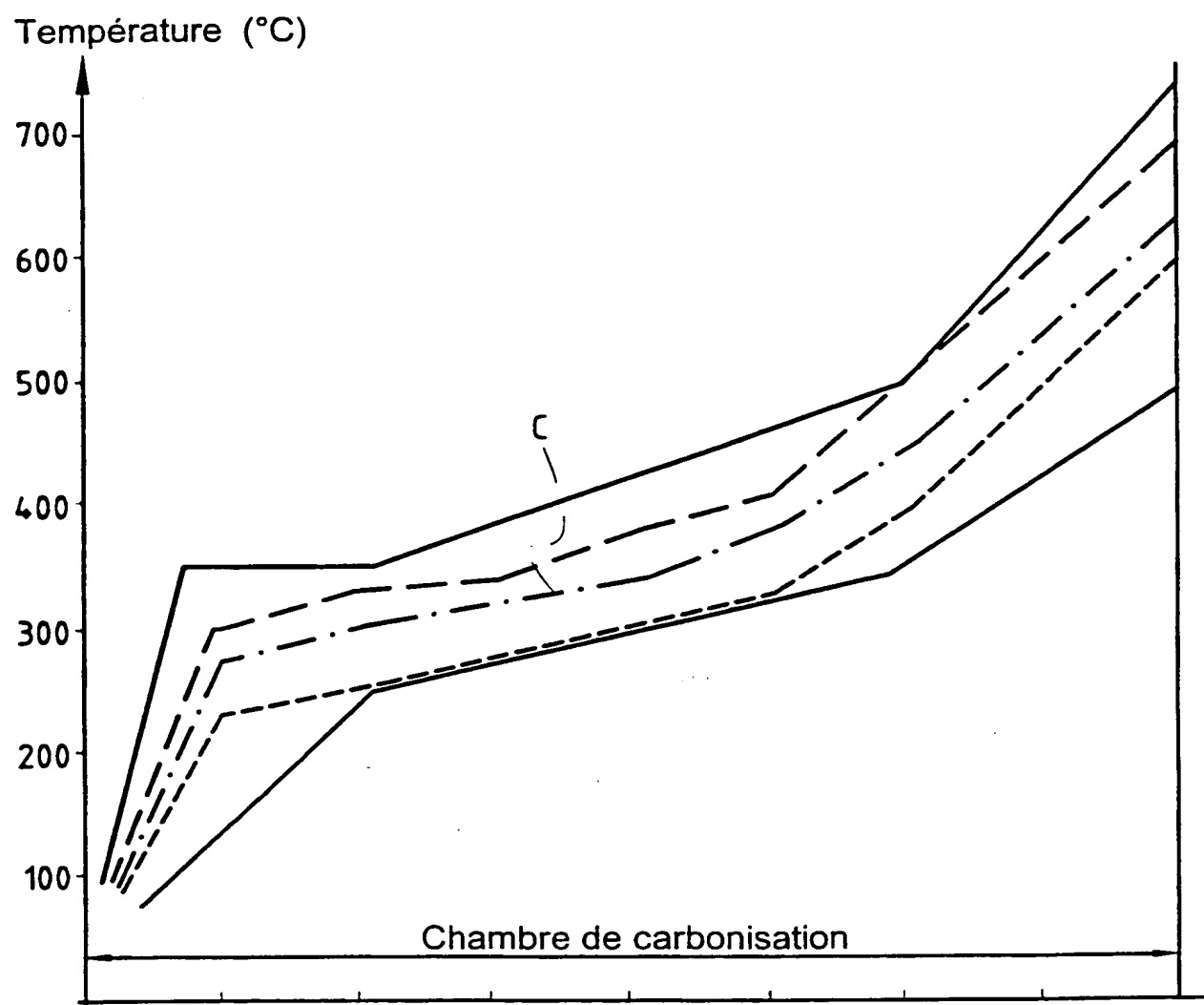


FIG.3

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

3/3

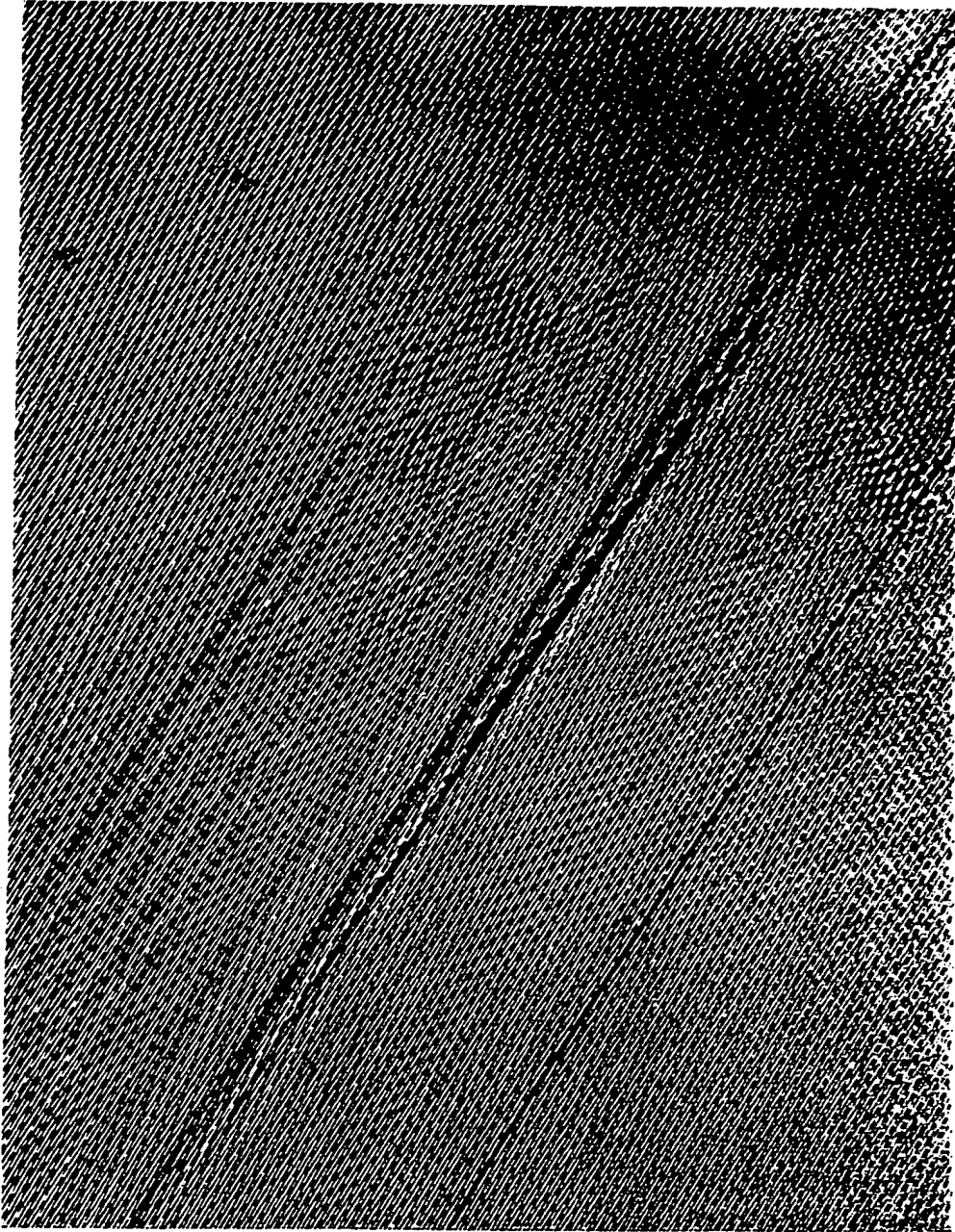


FIG.4

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

09/090,695

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
14 juin 2001 (14.06.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 01/42543 A3**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : D01F 9/16.  
9/32

(74) Mandataires : JOLY, Jean-Jacques etc.: Cabinet Beau  
de Loménie, 158, rue de l'Université, F-75340 Paris Cedex  
07 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR00/03385

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,  
DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,  
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Date de dépôt international :  
5 décembre 2000 (05.12.2000)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
99/15330 6 décembre 1999 (06.12.1999) FR

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :  
SNECMA MOTEURS [FR/FR]; 2, boulevard du Général  
Martial Valin, F-75015 Paris (FR).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : OLRY,  
Pierre [FR/FR]; 27, rue Edmond Costedoat, F-33000 Bor-  
deaux (FR). KAZAKOV, Mark [RU/RU]; Bachilovskaya,  
23-3, App.51, Moscou, 103287 (RU). LOISON, Sylvie  
[FR/FR]; 33, route de Saint Aubin, F-33165 Saint Médard  
en Jalles (FR). MARAKHOVSKAYA, Marina [RU/RU];  
ABRAMTSEVSKAYA, 2-2, App. 72, Moscou (RU).

(88) Date de publication du rapport de recherche  
internationale: 29 novembre 2001

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

RECEIVED

DEC 2 1 2001

TC 1700

(54) Title: METHOD FOR OBTAINING A CARBON FIBER FABRIC BY CONTINUOUS CARBONIZATION OF A FABRIC  
CONSISTING OF CELLULOSIC FIBERS

(54) Titre : PROCÉDE POUR L'OBTENTION DE TISSU EN FIBRES DE CARBONE PAR CARBONISATION EN CONTINU  
D'UN TISSU EN FIBRES CELLULOSIQUES

(57) Abstract: The carbonization of the fabric consisting of cellulosic fibers comprises an initial phase of heat treatment at tem-  
peratures of up to 250 to 350 °C, with the temperature increasing relatively rapidly, at an average speed of 10 °C/min to 60 °C/min,  
an intermediate phase at temperatures of up to 350 to 500 °C, with the temperature increasing less rapidly, at an average speed of 2  
°C/min to 10 °C/min and a final phase at temperatures of up to 500 °C to 750 °C, with the temperature increasing more rapidly again  
at an average speed of 5 °C/min to 40 °C/min.

(57) Abrégé : La carbonisation du tissu en fibres cellulosiques comprend une phase initiale de traitement thermique jusqu'à 250 à  
350 °C, avec une vitesse moyenne de montée en température relativement élevée de 10 °C/min à 60 °C/min, une phase intermédiaire  
jusqu'à 350 à 500 °C avec une vitesse moyenne de montée en température plus faible de 2 °C/min à 10 °C/min et une phase finale  
jusqu'à 500 °C à 750 °C avec une vitesse moyenne de montée en température à nouveau plus élevée de 5 °C/min à 40 °C/min.

WO 01/42543 A3

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/03385

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D01F9/16 D01F9/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 1 136 349 A (GREAT LAKES CARBON CORPORATION) 11 December 1968 (1968-12-11) claims	1,7
A	US 3 692 577 A (EVANS CYRIL G) 19 September 1972 (1972-09-19) column 1, line 19 - line 25; claims	1,7
A	GB 1 301 101 A (THE SECRETARY OF STATE FOR DEFENCE) 29 December 1972 (1972-12-29) page 6, line 19 - line 36; claims	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*8\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 July 2001

Date of mailing of the international search report

17/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Tarrida Torrell, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/03385

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
GB 1136349	A	11-12-1968	CH	492455 A	30-06-1970
US 3692577	A	19-09-1972	NONE		
GB 1301101	A	29-12-1972	US	3847833 A	12-11-1974

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

mande internationale No

PCT/FR 00/03385

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 D01F9/16 D01F9/32

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 D01F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Categorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GB 1 136 349 A (GREAT LAKES CARBON CORPORATION) 11 décembre 1968 (1968-12-11) revendications	1,7
A	US 3 692 577 A (EVANS CYRIL G) 19 septembre 1972 (1972-09-19) colonne 1, ligne 19 - ligne 25; revendications	1,7
A	GB 1 301 101 A (THE SECRETARY OF STATE FOR DEFENCE) 29 décembre 1972 (1972-12-29) page 6, ligne 19 - ligne 36; revendications	1-6



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

\*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

\*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

\*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

\*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

\*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

9 juillet 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

17/07/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Tarrida Torrell, J

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements fournis aux membres de familles de brevets

emande internationale No

PCT/FR 00/03385

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 1136349 A	11-12-1968	CH 492455 A	30-06-1970
US 3692577 A	19-09-1972	AUCUN	
GB 1301101 A	29-12-1972	US 3847833 A	12-11-1974